

AB

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-135152

(43)Date of publication of application : 21.05.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
H01M 2/08

(21)Application number : 09-299171

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
FUJI FILM CELLTEC KK

(22)Date of filing : 30.10.1997

(72)Inventor : MIYASAKA TSUTOMU
TANAKA MITSUTOSHI
YAMADA TAKUJI
ISHIZUKA HIROSHI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery with long storage life and high capacity.

SOLUTION: In a sealed nonaqueous electrolyte secondary battery formed by pouring a nonaqueous electrolyte containing a lithium salt in a battery container, then sealing the battery container, the content of free acid contained in the nonaqueous electrolyte is controlled so as not to exceed 300 ppm three years after sealing.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-135152

(43)公開日 平成11年(1999) 5月21日

(51)Int.Cl.⁹

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

Z

2/08

2/08

A

S

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 13 頁)

(21)出願番号

特願平9-299171

(22)出願日

平成9年(1997)10月30日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(71)出願人 596148593

富士フイルムセルテック株式会社

宮城県黒川郡大和町松坂平1丁目6番地

(72)発明者 宮坂 力

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 田中 光利

宮城県黒川郡大和町松坂平一丁目6番地
富士フイルムセルテック株式会社内

(74)代理人 弁理士 飯田 敏三

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】 保存性に優れ、高容量である非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 有機酸塩を含有する非水電解質を注入後、封口してなる密閉型の非水電解質二次電池において、封口後3年を経た後に、該非水電解質に含まれる遊離酸の量が300ppmを超えない量である非水電解質二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 遊離酸塩を含有する非水電解質を注入後、封口してなる密閉型の非水電解質電池において、封口後3年を経た後に、該非水電解質に含まれる遊離酸の量が300ppmを超えない量であることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】 非水電解質に含有される遊離酸塩がフッ素を含有する遊離酸塩であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質電池。

【請求項3】 該非水電解質に含まれる遊離酸がフッ化水素であることを特徴とする請求項1又は2に記載の非水電解質電池。

【請求項4】 封口部に用いられるガスケットが、成形後熱処理されたものであることを特徴とする請求項1、2又は3に記載の非水電解質電池。

【請求項5】 電池缶に注入する前の非水電解質が含有する遊離酸の量が100ppm以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の非水電解質電池。

【請求項6】 電池缶に挿入する前の電極群が含有する水分量が300ppm以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の非水電解質電池。

【請求項7】 該電極群の電池缶挿入、電解液注入及び電池缶封口時の環境が露点マイナス50℃以下に管理されて組み立てられたことを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、保存性を改良した、高容量の密閉型非水電解質電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ノートブック型のパーソナルコンピュータや携帯電話等の携帯用電子機器の普及に伴い、従来のニッカド電池やニッケル水素電池に比べ高容量のリチウムイオン電池の使用が急速に増大している。

【0003】1回の充電により使用できる携帯用電子機器の使用時間は、電池の高容量化により次第に長くなりつつある。一方、電池は電気化学反応により充放電を繰り返すため次第に劣化するため、長期間使用には限度がある。このため、携帯機器によっては、電池パックの使用開始から1年程度で電池パックを新しいパックに交換することを推奨しているものもある。携帯用電子機器は、その進展がめざましいため、早いものでは約3年で新機種に置き換わっている。これらの機器に搭載される電池は、機器の寿命と同等であることが望ましい。電池の経時劣化の原因には、充放電の繰り返しによる電極材料の構造の崩壊、電極界面での過剰な酸化還元状態での電解質の分解、電池組立時やその後封口部から

侵入する水分の影響等が考えられている。保存性の良い電極材料の開発や適切な電解質の選択が行われる一方、電池内の水分量を少なくする試みも鋭意行われている。特に水分の存在は、電解質中の遊離酸塩を分解させるため好ましくなく、電池組み立て工程での水分管理は重要である。例えば正負の電極シートは電池組立前に熱処理されて十分な脱水が行われるのが通常である。また電池缶等の電池組立材料も脱水されてから組み立て工程にのせられる。また、電解質も脱水した原料を用いて製造され、電池組立までに脱水を繰り返すのが通常である。しかし、従来、このように十分に脱水しても保存中に経時劣化を起こす場合があり、その原因は解明されておらず、この点の解決が切望されていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、保存性に優れ、高容量である非水電解質電池を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、遊離酸塩を含有する非水電解質を用いた密閉型の非水電解質電池において、長期間経過後の該非水電解液に含まれる遊離酸の量を所定量以下とした非水電解質電池により達成された。すなわち本発明は(1)遊離酸塩を含有する非水電解質を注入後、封口してなる密閉型の非水電解質電池において、封口後3年を経た後に、該非水電解質に含まれる遊離酸の量が300ppmを超えない量であることを特徴とする非水電解質電池、(2)非水電解質に含有される遊離酸塩がフッ素を含有する遊離酸塩であることを特徴とする(1)項に記載の非水電解質電池、(3)該非水電解質に含まれる遊離酸がフッ化水素であることを特徴とする(1)又は(2)項に記載の非水電解質電池、(4)封口部に用いられるガスケットが、成形後熱処理されたものであることを特徴とする(1)、(2)又は(3)項に記載の非水電解質電池、(5)電池缶に注入する前の非水電解質が含有する遊離酸の量が100ppm以下であることを特徴とする(1)～(4)項のいずれか1項に記載の非水電解質電池、及び(7)該電極群の電池缶挿入、電解液注入及び電池缶封口時の環境が露点マイナス50℃以下に管理されて組み立てられたことを特徴とする(1)～(6)項のいずれか1項に記載の非水電解質電池を提供するものである。

【0006】本発明において遊離酸とは電解液から検出される酸を指し、電解液に当初より含まれていた酸と、電解液又はその蒸気により抽出され、その結果、電解液から検出される電池内部の酸の合計をいう。遊離酸は、電池組立時に酸として電池に内蔵されたものの場合と、

化学反応により発生した場合とがあり、例えばフッ化水素である。また封口後3年を経るとは電池を組み立て封口後、通常的环境下(通常、温度10~35℃)で3年間保存することをいう。この電池は封口後、必要に応じて、エージング処理、充放電処理、充放電サイクル及びこれらを組み合わせた工程を経たものであっても良い。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の構成について詳述する。本発明の非水電解質電池は、正負の電極シート製造後、セパレーターを積層し、巻回した渦巻型の電極群を電池缶に挿入、電解質を注入後封口し、その後適当なエージング処理をしてなる。上記は円筒型電池について説明したが本発明は円筒型には限らず、角形等任意の密閉型の電池に適用される。本発明の非水電解質電池は、封口後3年を経た後に、該非水電解質に含まれる遊離酸の量が300ppmを超えない量であることを特徴とする電池である。遊離酸の量は、300ppm以下であれば少なくとも少ないほど好ましく、200ppm以下であればより好ましく、150ppm以下であれば特に好ましい。非水電解質中に微量存在しないしは発生する遊離酸の作用については従来不明であった。遊離酸量は、電池を分解し電解質中に含まれるフッ化水素量を定量することにより決定できる。フッ化水素量の定量は、ブロムチモールブルーを指示薬とし、0.1規定NaOH水溶液を用いて中和滴定して測定することができる。水分の測定は、市販のカールフィッシャー水分測定装置(例えば、京都電子製 商品名MKC-210型カールフィッシャー水分測定装置)で測定することができる。

【0008】封口後3年間に生成する遊離酸量を抑制するには、封口前に電池缶に挿入される電池の構成材料の脱水を充分にすると共に、封口による電池の密閉度を上げる必要がある。本発明で用いられる封口用のガスケットは、成形後アニール(熱処理)して封口時の歪みを除去したものである。本発明で使用できるガスケットの材質としては、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、ポリエステル、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ポリアミドであり、耐有機溶媒性及び低水分透過性から、オレフィン系ポリマー、ポリエステルが好ましく、特にポリプロピレン、プロピレンとエチレンのブロック共重合ポリマー、ポリブチレンテレフタレートが好ましい。本発明の非水電解質電池に用いられるガスケットは、端子キャップや安全弁等の封口部材とともにカシメ封口できるような形状に成形されるが、その後熱処理される。熱処理が充分でないとカシメた後に徐々に変形が起こり密閉度が低下する原因となる。熱処理の温度は、60~130℃が好ましく、80~120℃がより好ましく、90~110℃が特に好ましい。熱処理の時間は10分~5時間が好ましく、20分~2時間が特に好ましい。

【0009】本発明の非水電解質電池に用いられる非水電解質は、電池缶に注入する前に含有する遊離酸の量が100ppm以下であることが好ましい。より好ましい遊離酸の量は60ppm以下、特に好ましいのは40ppm以下である。水分や遊離酸量の少ない電解液を作るには、蒸留を繰り返したり、モレキュラーシーブ等の脱水剤を作用させて電解溶媒を充分に脱水することとともに、支持塩の純度の高いものを用いることが必要である。電解液の調製は、露点がマイナス50℃以下の乾燥空気中もしくは不活性ガス中で行うことが好ましい。作成した電解液を更に脱水しても良い。

【0010】電解液は一般に支持塩と溶媒から構成される。本発明の非水電解質電池における支持塩は、 Li^+ 塩が主として用いられる。本発明の非水電解質電池に使用できる塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ で表されるフルオロスルホン酸(n は6以下の正の整数)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})$ ($\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ で表されるイミド塩(m , n はそれぞれ6以下の正の整数)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_p\text{F}_{2p+1})$ ($\text{SO}_2\text{C}_q\text{F}_{2q+1}$ ($\text{SO}_2\text{C}_r\text{F}_{2r+1}$)で表されるメチド塩(p , q , r はそれぞれ6以下の正の整数)、低級脂肪族カルボン酸、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボラン、四フェニルホウ酸などの Li 塩を挙げることができ、これら的一种または二種以上を混合して使用することができる。なかでも LiBF_4 及び/あるいは LiPF_6 を溶解したものが好ましい。支持塩の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2~3モルが好ましい。

【0011】本発明の非水電解質電池に使用できる溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、ジオキサソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これら的一种または二種以上を混合して使用する。これらの中からは、カーボネート系の溶媒が好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネートを混合して用いるのが特に好ましい。環状カーボネートとしてはエチレンカーボネート、プロピ

レンカーボネートが好ましい。また、非環状カーボネートとしては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートが好ましい。

【0012】本発明の非水電解質二次電池に使用できる電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネートあるいはジエチルカーボネートを適宜混合した電解液に LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 および/または LiPF_6 を含む電解液が好ましい。特にプロピレンカーボネートもしくはエチレンカーボネートの少なくとも一方とジメチルカーボネートもしくはジエチルカーボネートの少なくとも一方の混合溶媒に、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、もしくは LiBF_4 の中から選ばれた少なくとも一種の塩と LiPF_6 を含む電解液が好ましい。これら電解液を電池内に添加する量は特に限定されず、正極材料や負極材料の量や電池のサイズに応じて用いることができる。

【0013】また、電解液の他に次の様な固体電解質も併用することができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、 Li の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x)Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、硫化リン化合物などが有効である（ここで $0 < x \leq 1$ ）。

【0014】有機固体電解質では、ポリエチレンオキサライド誘導体か該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキサライド誘導体あるいは該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物、リン酸エステルポリマー、非プロトン性極性溶媒を含有させた高分子マトリックス材料が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある。また、無機と有機固体電解質を併用する方法も知られている。

【0015】また、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加しても良い。例えば、ピリジン、ピロリン、ピロール、トリフェニルアミン、フェニルカルバゾール、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、N-置換オキサゾリジノンとN, N'-置換イミダリジノン、グライム類例えばエチレングリコールジアルキルエーテル、第四級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、 AlCl_3 、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホリアミド、トリアルキルホスフィン、モルホリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、12-クラウン-4のようなクラウンエーテル類、ヘキサメチルホスホリックトリアミドと4-アル

キルモルホリン、二環性の三級アミン、オイル、四級ホスホニウム塩、三級スルホニウム塩などを挙げることができる。特に好ましいのはトリフェニルアミン、フェニルカルバゾールを単独もしくは組み合わせて用いた場合である。

【0016】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三フッ化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。

【0017】電解液は、全量を1回で注入してもよいが、2回以上に分けて注入することが好ましい。2回以上に分けて注入する場合、それぞれの液は同じ組成でも、違う組成（例えば、非水溶媒あるいは非水溶媒に~~無機塩~~を溶解した溶液を注入した後、前記溶媒より粘度の高い非水溶媒あるいは非水溶媒に~~有機塩~~を溶解した溶液を注入）でも良い。また、電解液の注入時間の短縮等のために、電池缶を減圧したり、電池缶に遠心力や超音波をかけることを行ってもよい。

【0018】本発明の非水電解質二次電池の電極群は、電池缶に挿入する前の電極群が含有する水分量が300ppm以下であることが好ましい。200ppm以下がより好ましく、100ppm以下が特に好ましい。電極群以外の電池を構成する材料、例えば電池缶や絶縁板、ガスケット等の封口部材等も電池組立前に充分に脱水しておくことが好ましい。これらの部材は、適当な溶媒等を用いて洗浄した後、露点がマイナス50℃以下の乾燥空気もしくは不活性ガス中に保管するのが好ましい。

【0019】塗布後の電極シートは、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風の作用により乾燥、脱水される。これらの方法は単独あるいは組み合わせて用いることができる。乾燥温度は50～350℃の範囲が好ましい。より具体的には、50～100℃で乾燥した電極シートをプレス成形した後、150～260℃で熱処理し、電極の使用幅に裁断した後電池組立までの間に160～250℃で更に脱水することが好ましい。熱処理は、190～250℃の温度で2分～2時間処理するのが特に好ましく、電池組立前の脱水は170～240℃の温度で20分～10時間処理するのが特に好ましい。電池組立直前の電極が有する水分量は、200ppm以下が好ましく、100ppm以下が特に好ましい。

【0020】本発明の非水電解質二次電池の製造においては、電池の組立環境は、該電極群の電池缶挿入、電解液注入及び電池缶封口の各工程を通じて、露点マイナス50℃以下に管理されていることが好ましい。

【0021】本発明の非水電解質二次電池に用いられる正極（あるいは負極）は、正極合剤（あるいは負極合剤）を集電体上に塗設、成形して作ることができる。正極合剤（あるいは負極合剤）には、正極活物質（あるいは負極材料）の他、導電剤、結着剤、分散剤、フィラ

一、イオン導電剤、圧力増強剤や各種添加剤を含むことができる。これらの電極は、円盤状、板状であってもよいが、柔軟性のあるシート状であると好ましい。

【0022】以下に本発明の非水電解質二次電池の電極合剤に使用される材料について説明する。本発明の非水電解質二次電池に用いられる正極活物質は、遷移金属含有遷移金属酸化物が好ましい。遷移金属含有遷移金属酸化物は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素と酸素とを主として含有する酸化物であって、遷移金属と遷移金属のモル比が0.3乃至2.2の化合物である。より好ましくは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素と酸素とを主として含有する酸化物であって、遷移金属と遷移金属のモル比が0.3乃至2.2の化合物である。なお主として存在する遷移金属に対し30モルパーセント未満の範囲でAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを含有していても良い。さらに好ましい遷移金属含有遷移金属酸化物は、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-a}\text{Ni}_a\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{V}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Fe}_{2-c}\text{O}_4$ （ここで $x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $c=1.6\sim1.96$ 、 $z=2.01\sim2.3$ ）である。最も好ましい遷移金属含有遷移金属酸化物としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-a}\text{Ni}_a\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ （ $x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.9\sim0.98$ 、 $z=2.01\sim2.3$ ）があげられる。なお x の値は充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

【0023】本発明の非水電解質二次電池に用いる正極活物質は、遷移金属化合物と遷移金属化合物を混合、焼成する方法や溶液反応により合成することができるが、特に焼成法が好ましい。焼成の為の詳細は、特開平6-60867号の段落35、特開平7-14579号等に記載されており、これらの方法を用いることができる。焼成によって得られた正極活物質は水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。更に、遷移金属酸化物に化学的に遷移金属イオンを挿入する方法としては、遷移金属金属、遷移金属合金やブチル遷移金属と遷移金属酸化物と反応させることにより合成する方法であっても良い。

【0024】本発明の非水電解質二次電池に用いる正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、 $0.1\sim50\mu\text{m}$ が好ましい。 $0.5\sim30\mu\text{m}$ の粒子の体積が95%以上であることが好ましい。粒径 $3\mu\text{m}$ 以下の粒子群の占める体積が全体積の18%以下であり、かつ

$15\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下の粒子群の占める体積が、全体積の18%以下であることが更に好ましい。比表面積としては特に限定されないが、BET法で $0.01\sim50\text{m}^2/\text{g}$ が好ましく、特に $0.2\text{m}^2/\text{g}\sim1\text{m}^2/\text{g}$ が好ましい。また正極活物質5gを蒸留水100mlに溶かした時の上澄み液のpHとしては7以上12以下が好ましい。

【0025】本発明の非水電解質二次電池の正極活物質を焼成によって得る場合、焼成温度としては $500\sim1500^\circ\text{C}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $700\sim1200^\circ\text{C}$ であり、特に好ましくは $750\sim1000^\circ\text{C}$ である。焼成時間としては4～30時間が好ましく、さらに好ましくは6～20時間であり、特に好ましくは6～15時間である。

【0026】本発明の非水電解質二次電池で用いられる負極材料としては、遷移金属イオンを吸蔵・放出できる化合物であればよい。このような負極材料の例としては金属遷移金属合金、炭素質化合物、無機酸化物、無機カルコゲン化合物、金属錯体、有機高分子化合物が挙げられる。これらは単独でも、組み合わせて用いてもよい。

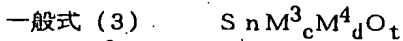
【0027】上記の負極材料の中で好ましいのは、炭素質材料、金属もしくは半金属族元素の酸化物、カルコゲンである。炭素質材料は、実質的に炭素からなる材料であり例えば、石油ピッチ、天然黒鉛、人造黒鉛、難黒鉛性炭素、メソカーボンマイクロビーズ、PAN系炭素繊維、セルロース系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、脱水PVA系炭素繊維、リグニン炭素繊維、ガラス状炭素繊維、活性炭素繊維等を挙げることができる。

【0028】本発明の非水電解質二次電池で用いられる金属もしくは半金属族元素の酸化物、カルコゲン化合物は、周期表13、14、15族原子と酸素若しくはカルコゲン族原子からなる化合物である。本発明においては負極材料として周期表1、2、13、14、15族原子から選ばれる三種以上の原子を含む主として非晶質カルコゲン化合物または非晶質酸化物が特に好ましく用いられる。ここで言う主として非晶質とはCuK α 線を用いたX線回折法で2 θ 値で 20° から 40° に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物であり、結晶性の回折線を有してもよい。好ましくは2 θ 値で 40° 以上 70° 以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、2 θ 値で 20° 以上 40° 以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の500倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは100倍以下であり、特に好ましくは5倍以下であり、最も好ましくは結晶性の回折線を有さないことである。

【0029】上記のカルコゲン化合物、酸化物は、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、Sb、Biの中の2種以上の元素を主体とす

る複合カルコゲン化合物、複合酸化物がより好ましい。特に好ましいのは、B、Al、Si、Ge、Sn、Pの中の2種以上の元素を主体とする複合カルコゲン化合物もしくは酸化物である。これらの複合カルコゲン化合物、複合酸化物は、主として非晶質構造を修飾するために周期律表の1族から2族の元素から選ばれた少なくとも1種の元素を含む。

【0030】上記の負極材料の中で、Snを主体とする非晶質の複合酸化物が好ましく、次の一般式(3)で表される。



式中、 M^3 はAl、B、P、Si、Geの少なくとも1種を、 M^4 は周期律表第1族元素、第2族元素の少なくとも1種を表し、 c は0.2より大、2未満の数、 d は0.01以上、1以下の数で、 $0.2 < c + d < 3$ 、 t は1以上6以下の数を表す。

【0031】本発明の非水電解質二次電池で用いられる非晶質複合酸化物は、焼成法、溶液法のいずれの方法も採用することができるが、焼成法がより好ましい。焼成法では、一般式(1)に記載された元素の酸化物あるいは化合物をよく混合した後、焼成して非晶質複合酸化物を得るのが好ましい。

【0032】焼成条件としては、昇温速度として昇温速度毎分 5°C 以上 200°C 以下であることが好ましく、かつ焼成温度としては 500°C 以上 1500°C 以下であることが好ましく、かつ焼成時間としては1時間以上100時間以下であることが好ましい。且つ、下降温速度としては毎分 2°C 以上 10°C 以下であることが好ましい。本発明の非水電解質二次電池の製造における昇温速度とは「焼成温度($^\circ\text{C}$ 表示)の50%」から「焼成温度($^\circ\text{C}$ 表示)の80%」に達するまでの温度上昇の平均速度であり、本発明における降温速度とは「焼成温度($^\circ\text{C}$ 表示)の80%」から「焼成温度($^\circ\text{C}$ 表示)の50%」に達するまでの温度降下の平均速度である。

【0033】降温は焼成炉中で冷却してもよくまた焼成炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよい。またセラミックスプロセッシング(技報堂出版1987)217頁記載のgun法・Hammer-Anvil法・slap法・ガスアトマイズ法・プラズマスプレー法・遠心急冷法・melt drag法などの超急冷法を用いることもできる。またニューガラスハンドブック(丸善1991)172頁記載の単ローラー法、双ローラー法を用いて冷却してもよい。焼成中に熔融する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物を連続的に取り出してもよい。焼成中に熔融する材料の場合には融液を攪拌することが好ましい。

【0034】焼成ガス雰囲気は好ましくは酸素含有率が5体積%以下の雰囲気であり、さらに好ましくは不活性ガス雰囲気である。不活性ガスとしては例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン等が挙げられ

る。最も好ましい不活性ガスは純アルゴンである。

【0035】本発明の非水電解質二次電池の製造に用いられる化合物の平均粒子サイズは $0.1 \sim 60 \mu\text{m}$ が好ましい。より詳しくは、平均粒径が $0.7 \sim 25 \mu\text{m}$ であり、かつ全体積の60%以上が $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、本発明の非水電解質二次電池の負極活物質の粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子群の占める体積は全体積の30%以下であり、かつ粒径 $20 \mu\text{m}$ 以上の粒子群の占める体積が全体積の25%以下であることが好ましい。使用する材料の粒径は、負極の片面の合剤厚みを越えないものであることはいうまでもない。

【0036】所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に応じて行うことができる。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。平均粒径とは一次粒子のメジアン径のことであり、レーザー回折式の粒度分布測定装置により測定される。また、本発明の非水電解質二次電池の負極材料の比表面積は、BET比表面積測定法での測定値が $0.1 \sim 5 \text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

【0037】本発明の非水電解質二次電池の負極材料の例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Na}_{0.2}\text{O}_{3.7}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.5}\text{Rb}_{0.2}\text{O}_{3.4}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_{3.85}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{Ge}_{0.02}\text{O}_{3.83}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{O}_{3.2}$ 、 $\text{SnAl}_{0.3}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnAl}_{0.3}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.3}\text{Ba}_{0.08}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_{3.26}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{3.28}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_{3.6}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.7}$ 、

【0038】 $\text{SnAl}_{0.5}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Li}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.05}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.05}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.03}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.05}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.03}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Cs}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Cs}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.03}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.05}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.06}\text{O}_{3.07}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.14}\text{O}_{3.03}$ 、 $\text{SnPBa}_{0.08}\text{O}_{3.58}$ 、 $\text{SnPK}_{0.1}\text{O}_{3.55}$ 、 $\text{SnPK}_{0.05}\text{M}$

g0.05O_{3.58}, SnPCs_{0.1}O_{3.55}, SnPBa_{0.08}F_{0.08}O_{3.54}, SnPK_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.55}, SnPK_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.53}, SnPCs_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.55}, SnPCs_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.53}.

【0039】Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.08}F_{0.08}O_{3.54}, Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Li_{0.1}K_{0.1}Ba_{0.1}F_{0.1}O_{3.65}, Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.08}O_{3.34}, Sn_{1.1}Al_{0.4}PCs_{0.05}O_{4.23}, Sn_{1.1}Al_{0.4}PK_{0.05}O_{4.23}, Sn_{1.2}Al_{0.5}B_{0.3}P_{0.4}Cs_{0.2}O_{3.5}, Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.08}O_{3.68}, Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.08}F_{0.08}O_{3.64}, Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Mg_{0.04}Ba_{0.04}O_{3.68}, Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.3}P_{0.5}Ba_{0.08}O_{3.58}, Sn_{1.3}Al_{0.3}B_{0.3}P_{0.4}Na_{0.2}O_{3.3}, Sn_{1.3}Al_{0.2}B_{0.4}P_{0.4}Ca_{0.2}O_{3.4}, Sn_{1.3}Al_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.2}O_{3.6}, Sn_{1.4}Al_{0.4}PK_{0.2}O_{4.6}, Sn_{1.4}Al_{0.2}Ba_{0.1}PK_{0.2}O_{4.45}, Sn_{1.4}Al_{0.2}Ba_{0.2}PK_{0.2}O_{4.6}, Sn_{1.4}Al_{0.4}Ba_{0.2}PK_{0.2}Ba_{0.1}F_{0.2}O_{4.9}, Sn_{1.4}Al_{0.4}PK_{0.3}O_{4.65}, Sn_{1.5}Al_{0.2}PK_{0.2}O_{4.4}, Sn_{1.5}Al_{0.4}PK_{0.1}O_{4.65}, Sn_{1.5}Al_{0.4}PCs_{0.05}O_{4.63}, Sn_{1.5}Al_{0.4}PCs_{0.05}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{4.63}.

【0040】SnSi_{0.5}Al_{0.1}B_{0.2}P_{0.1}Ca_{0.4}O_{3.1}, SnSi_{0.4}Al_{0.2}B_{0.4}O_{2.7}, SnSi_{0.5}Al_{0.2}B_{0.1}P_{0.1}Mg_{0.1}O_{2.8}, SnSi_{0.6}Al_{0.2}B_{0.2}O_{2.8}, SnSi_{0.5}Al_{0.3}B_{0.4}P_{0.2}O_{3.55}, SnSi_{0.5}Al_{0.3}B_{0.4}P_{0.5}O_{4.30}, SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.1}P_{0.3}O_{3.25}, SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.1}P_{0.1}Ba_{0.2}O_{2.95}, SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.1}P_{0.1}Ca_{0.2}O_{2.95}, SnSi_{0.6}Al_{0.4}B_{0.2}Mg_{0.1}O_{3.2}, SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.3}P_{0.1}O_{3.05}, SnSi_{0.6}Al_{0.2}Mg_{0.2}O_{2.7}, SnSi_{0.6}Al_{0.2}Ca_{0.2}O_{2.7}, SnSi_{0.6}Al_{0.2}P_{0.2}O₃, SnSi_{0.6}B_{0.2}P_{0.2}O₃, SnSi_{0.8}Al_{0.2}O_{2.9}, SnSi_{0.8}Al_{0.3}B_{0.2}P_{0.2}O_{3.85}, SnSi_{0.8}B_{0.2}O_{2.9}, SnSi_{0.8}Ba_{0.2}O_{2.8}, SnSi_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.8}, SnSi_{0.8}Ca_{0.2}O_{2.8}, SnSi_{0.8}P_{0.2}O_{3.1}.

【0041】Sn_{0.9}Mn_{0.3}B_{0.4}P_{0.4}Ca_{0.1}Rb_{0.1}O_{2.95}, Sn_{0.9}Fe_{0.3}B_{0.4}P_{0.4}Ca_{0.1}Rb_{0.1}O_{2.95}, Sn_{0.8}Pb_{0.2}Ca_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}, Sn_{0.3}Ge_{0.7}Ba_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}, Sn_{0.9}Mn_{0.1}Mg_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}, Sn_{0.2}Mn_{0.8}Mg_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}, Sn_{0.7}Pb_{0.3}Ca_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}, Sn_{0.2}Ge_{0.8}Ba_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}.

【0042】SnSi_{0.8}B_{0.2}O_{2.9}, SnSi_{0.7}B_{0.3}O_{2.85}, SnSi_{0.7}B_{0.3}Al_{0.1}O_{3.0}, SnSi_{0.5}B_{0.3}Al_{0.1}Mg_{0.1}O_{2.7}, Sn_{0.8}Si_{0.6}B_{0.2}Al_{0.1}Li_{0.1}O_{2.5}, Sn_{0.8}Si_{0.6}B_{0.2}Al_{0.1}Cs_{0.1}O_{2.65}, Sn_{0.8}Si_{0.7}B_{0.1}P_{0.1}Al_{0.1}O_{2.75}, Sn_{0.8}Si_{0.5}B_{0.3}P_{0.2}Al_{0.1}O_{2.9}, Sn_{0.8}Si_{0.7}B_{0.1}P_{0.1}Al_{0.1}Li_{0.05}O_{2.78}, Sn_{0.8}Si_{0.5}B_{0.3}P_{0.1}Al_{0.1}Li_{0.1}O_{2.7}, Sn_{0.8}Si_{0.5}B_{0.3}P_{0.2}Al_{0.1}Cs_{0.1}O_{2.95}, Sn_{0.8}Si_{0.7}P_{0.3}Al_{0.1}O_{2.95}, Sn_{0.8}Si_{0.7}P_{0.3}Al_{0.1}O_{3.1}, SnSi_{0.5}B_{0.3}Zr_{0.1}O_{2.65}, Sn_{0.8}Si_{0.6}P_{0.2}Zr_{0.1}O_{2.7}, Sn_{0.8}Si_{0.6}B_{0.2}P_{0.1}Zr_{0.1}O_{2.75}.

【0043】上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出できる。

【0044】本発明の非水電解質電池の負極材料には軽金属、特にリチウムを挿入して用いることができる。リチウムの挿入方法には、電気化学的方法、化学的方法、熱的方法等がある。特に好ましいのは電気化学的方法であり、例えば集電体の負極合剤の未塗布部や負極合剤層上に銅箔を主体とした金属の薄片を貼り付け、電解液と接触させることによって挿入できる。特に電池内で電気化学的にリチウムを挿入する方法が好ましい。銅箔を主体とした金属の薄片は、厚みが5～200μmの箔を短冊状等の薄片にして貼り付けるのが好ましい。

【0045】銅箔の挿入は、銅箔を対極としたときに0.01Vまで挿入することができ、より好ましくは0.05Vまで挿入できる。特に好ましい方法は、負極材料の有する不可逆容量を補償するために銅箔を部分的に挿入する方法であり、銅箔を対極としたときに0.3Vまで挿入する方法である。より具体的な銅箔の挿入量としては、負極材料1g当たり0.005g～0.5g、より好ましくは0.03g～0.2g、特に好ましくは0.06g～0.15gである。負極材料が金属酸化物の場合は、金属酸化物1モル当たりの当量で0.5～4.0当量であり、さらに好ましくは1～3.5当量であり、特に好ましくは1.2～3.2当量である。1.2当量よりも少ない銅箔を負極材料に予備挿入した場合には電池容量が低く、また3.2当量より多くの銅箔を予備挿入した場合にはサイクル性劣化があり、それぞれ好ましくない。

【0046】銅箔挿入量は、負極シート上に重ね合わせる銅箔の量によって任意に制御することが可能である。銅箔を主体とした金属としては銅箔金属を用いることが好ましいが、純度90重量%以上のものが好ましく、98重量%以上のものが特に好ましい。負極シート上の銅箔の重ね合せパターンとしてはシ-

ト全面に重ね合わせることが好ましいが、負極材料に予備挿入された**導電剤**はエージングによって徐々に負極材料中に拡散するため、シート全面ではなくストライプ、棒状、円板状のいずれかの部分的重ね合わせも好ましい。ここで言う重ね合せとは負極合剤および補助層を有するシート上に直接**導電剤**を主体とした金属箔を圧着することを意味する。

【0047】負極シートにおける金属箔重ね合せの被覆率は10～100%が好ましいが、15～100%がより好ましく、20～100%が特に好ましい。20%以下の場合、**導電剤**の予備挿入が不均一となる場合もあり好ましくない。さらに、均一性の観点から**導電剤**を主体とした金属箔の厚さは5～150 μ mであることが好ましく、5～100 μ mがさらに好ましく、10～75 μ mが特に好ましい。**導電剤**を主体とした金属箔の切断、貼り付け等のハンドリング雰囲気は露点-30℃以下-80℃以上のドライエアー又はアルゴンガス雰囲気下が好ましい。ドライエアーの場合は-40℃以下-80℃以上がさらに好ましい。また、ハンドリング時には炭酸ガスを併用してもよい。特にアルゴンガス雰囲気の場合は炭酸ガスを併用することが好ましい。

【0048】本発明の非水電解質**二次電池**の合剤に使用される導電剤は、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。具体例としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、石油コークス、石炭コークス、セルロース類、糖類、メソフェーズピッチ等の高温焼成体、気相成長黒鉛等の人工黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、アスファルトピッチ、コールタール、活性炭、メソフェーズピッチ、ボリアセン等の炭素材料、金属繊維等の導電性繊維類、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属粉類、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウイスキー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物等を挙げる事ができる。黒鉛では、アスペクト比が5以上の平板状のものをを用いると好ましい。これらの中では、グラファイトやカーボンブラックが好ましく、粒子の大きさは、0.01 μ m以上、20 μ m以下が好ましく、0.02 μ m以上、1.0 μ m以下の粒子がより好ましい。これらは単独で用いても良いし、2種以上を併用してもよい。併用する場合は、アセチレンブラック等のカーボンブラック類と、1～15 μ mの黒鉛粒子を併用すると好ましい。導電剤の合剤層への添加量は、負極材料または正極材料に対し1～50重量%であることが好ましく、特に2～30重量%であることが好ましい。カーボンブラックやグラファイトでは、3～20重量%であることが特に好ましい。

【0049】本発明の非水電解質**二次電池**では電極合剤を保持するために結着剤を用いる。結着剤の例として

は、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマー等が挙げられる。好ましい結着剤としては、でんぷん、カルボキシメチルセルロース、セルロース、ジアセチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸Na、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸Na、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレート、スチレン-マレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルを含有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、ビニルアセテート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキッド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン(ラテックス)あるいはサスペンションを挙げることができる。特にポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが挙げられる。これらの結着剤は、微小粉末を水に分散したものを用いるのが好ましく、分散液中の粒子の平均サイズが0.01～5 μ mのものをを用いるのがより好ましく、0.05～1 μ mのものをを用いるのが特に好ましい。

【0050】これらの結着剤は単独または混合して用いることができる。結着剤の添加量が少ないと電極合剤の保持力・凝集力が弱い。多すぎると電極体積が増加し電極単位体積あるいは単位重量あたりの容量が減少する。このような理由で結着剤の添加量は1～30重量%が好ましく、特に2～10重量%が好ましい。

【0051】充填剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でもよい。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0～30重量%が好ましい。イオン導電剤は、無機及び有機の固体電解質として知られている物を用いることができ、詳細は電解液の項に記載されている。圧力増強剤

は、電池の内圧を上げる化合物であり、炭酸リチウム等の炭酸塩が代表例である。

【0052】本発明の非水電解質電池において使用できる集電体は正極はアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金であり、負極は銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金である。集電体の形態は箔、エキスパンドメタル、パンチングメタル、もしくは金網である。特に、正極にはアルミニウム箔、負極には銅箔が好ましい。

【0053】次に本発明の非水電解質電池における正負電極の構成について説明する。正負電極は集電体の両面に電極合剤を塗布した形態であることが好ましい。この場合、片面あたりの層数は1層であっても2層以上から構成されていても良い。片面あたりの層の数が2以上である場合、正極活物質（もしくは負極材料）含有層が2層以上であっても良い。より好ましい構成は、正極活物質（もしくは負極材料）を含有する層と正極活物質（もしくは負極材料）を含有しない層から構成される場合である。正極活物質（もしくは負極材料）を含有しない層には、正極活物質（もしくは負極材料）を含有する層を保護するための保護層、分割された正極活物質（もしくは負極材料）含有層の間にある中間層、正極活物質（もしくは負極材料）含有層と集電体との間にある下塗り層等があり、本発明においてはこれらを総称して補助層と言う。

【0054】保護層は正負電極の両方または正負電極のいずれかにあることが好ましい。負極において、図1を電池内で負極材料に挿入する場合は負極は保護層を有する形態であることが望ましい。保護層は、少なくとも1層からなり、同種又は異種の複数層により構成されていても良い。また、集電体の両面の合剤層の内の片面にのみ保護層を有する形態であっても良い。これらの保護層は、水不溶性の粒子と結着剤等から構成される。結着剤は、前述の電極合剤を形成する際に用いられる結着剤を用いることができる。水不溶性の粒子としては、種類の導電性粒子、実質的に導電性を有さない有機及び無機の粒子を用いることができる。水不溶性粒子の水への溶解度は、100ppm以下、好ましくは不溶性のものが好ましい。保護層に含まれる粒子の割合は2.5重量%以上、9.6重量%以下が好ましく、5重量%以上、9.5重量%以下がより好ましく、10重量%以上、9.3重量%以下が特に好ましい。

【0055】水不溶性の導電性粒子としては、金属、金属酸化物、金属繊維、炭素繊維、カーボンブラックや黒鉛等の炭素粒子を挙げることができる。これらの水不導電性粒子の中で、アルカリ金属特にリチウムとの反応性が低いものが好ましく、金属粉末、炭素粒子がより好ましい。粒子を構成する元素の20℃における電気抵抗率としては、 $5 \times 10^9 \Omega \cdot m$ 以下が好ましい。

【0056】金属粉末としては、図1と反応性が

低い金属、即ち図1合金を作りにくい金属が好ましく、具体的には、銅、ニッケル、鉄、クロム、モリブデン、チタン、タングステン、タンタルが好ましい。これらの金属粉末の形は、針状、柱状、板状、塊状のいずれでもよく、最大径が0.02 μm 以上、20 μm 以下が好ましく、0.1 μm 以上、10 μm 以下がより好ましい。これらの金属粉末は、表面が過度に酸化されていないものが好ましく、酸化されているときには還元雰囲気中で熱処理することが好ましい。

【0057】炭素粒子としては、従来電極活物質が導電性でない場合に併用する導電材料として用いられる公知の炭素材料を用いることができる。具体的には電極合剤を作る際に用いられる導電剤が用いられる。

【0058】実質的に導電性を持たない水不溶性粒子としては、テフロン微粉末、SiC、窒化アルミニウム、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ムライト、フオルステライト、ステアタイトを挙げることができる。これらの粒子は、導電性粒子と併用してもよく、導電性粒子の0.01倍以上、10倍以下で使うと好ましい。

【0059】正（負）の電極シートは正（負）極の合剤を集電体の上に塗布、乾燥、圧縮する事により作成することができる。合剤の調製は正極活物質（あるいは負極材料）および導電剤を混合し、結着剤（樹脂粉末のサスペンションまたはエマルジョン状のもの）、および分散媒を加えて混練混合し、引続いて、ミキサー、ホモジナイザー、ディゾルバー、プラネタリミキサー、ペイントシェイカー、サンドミル等の攪拌混合機、分散機で分散して行うことができる。分散媒としては水もしくは有機溶媒が用いられるが、水が好ましい。このほか、適宜充填剤、イオン導電剤、圧力増強剤等の添加剤を添加しても良い。分散液のpHは負極では5~1.0、正極では7~1.2が好ましい。

【0060】塗布は種々の方法で行うことができるが、例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、スライド法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイズ法を挙げることができる。エクストルージョンダイを用いる方法、スライドコーターを用いる方法が特に好ましい。塗布は、0.1~100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤ペーストの液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。電極層が複数の層である場合にはそれらの複数層を同時に塗布することが、均一な電極の製造、製造コスト等の観点から好ましい。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められる。典型的な塗布層の厚みは乾燥後圧縮された状態で10~1000 μm である。塗布後の電極シートは、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風の作用により乾燥、脱水される。これらの方法は単独あるいは組み合わせで用いることができ

る。乾燥温度は80～350℃の範囲が好ましく、特に100～260℃の範囲が好ましい。乾燥後の含水量は200ppm以下が好ましく、100ppm以下がより好ましい。電極シートの圧縮は、一般に採用されているプレス方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、10kg/cm²～3t/cm²が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1～50m/分が好ましい。プレス温度は、室温～200℃が好ましい。

【0061】本発明の非水電解質電池で使用するセパレータは、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜であれば良く、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ナイロン、ガラス繊維、アルミナ繊維が用いられ、形態として、不織布、織布、微孔性フィルムが用いられる。特に、材質として、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレンとポリエチレンの混合体、ポリプロピレンとテフロン[®]の混合体、ポリエチレンとテフロン[®]の混合体が好ましく、形態として微孔性フィルムであるものが好ましい。特に、孔径が0.01～1μm、厚みが5～50μmの微孔性フィルムが好ましい。これらの微孔性フィルムは単独の膜であっても、微孔の形状や密度等や材質等の性質の異なる2層以上からなる複合フィルムであっても良い。例えば、ポリエチレンフィルムとポリプロピレンフィルムを張り合わせた複合フィルムを挙げることができる。

【0062】本発明の非水電解質電池で使用する電池缶および電池蓋は材質としてニッケルメッキを施した鉄鋼板、ステンレス鋼板(SUS304、SUS304L、SUS304N、SUS316、SUS316L、SUS430、SUS444等)、ニッケルメッキを施したステンレス鋼板(同上)、アルミニウムまたはその合金、ニッケル、チタン、銅であり、形状として、真円形筒状、楕円形筒状、正方形筒状、長方形筒状である。特に、外装缶が負極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、ニッケルメッキを施した鉄鋼板が好ましく、外装缶が正極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、アルミニウムまたはその合金が好ましい。電池缶の形状はボタン、コイン、シート、シリンダー、角などのいずれでも良い。電池缶の内圧上昇の対策として封口板に安全弁を用いることができる。この他、電池缶やガスケット等の部材に切り込みをいれる方法も利用することができる。この他、従来から知られている種々の安全素子(例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子等)を備えつけても良い。

【0063】本発明の非水電解質電池で使用するリード板には、電気伝導性をもつ金属(例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウム等)やそれらの合金を用いることができる。電池蓋、電

池缶、電極シート、リード板の溶接法は、公知の方法(例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接)を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルト等の従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

【0064】本発明の非水電解質電池で使用するガスケットは、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ポリアミドであり、耐有機溶媒性及び低水分透過性から、オレフィン系ポリマーが好ましく、特にプロピレン主体のポリマーが好ましい。さらに、プロピレンとエチレンのブロック共重合ポリマーであることが好ましい。

【0065】以上のようにして組み立てられた電池は、エージング処理を施すのが好ましい。エージング処理には、前処理、活性化処理及び後処理などがあり、これにより高い充放電容量とサイクル性に優れた電池を製造することができる。前処理は、電極内の電解質の分布を均一化するための処理で、例えば、電解質の溶解制御、電解質の分布を均一にするための温度制御、揺動及び/または回転処理、充放電の任意の組み合わせが行われる。活性化処理は電池本体の負極に対して電解質を挿入させるための処理で、電池の実使用充電時の電解質挿入量の50～120%を挿入するのが好ましい。後処理は活性化処理を十分にさせるための処理であり、電池反応を均一にするための保存処理と、判定のための充放電処理とがあり、任意に組み合わせることができる。

【0066】本発明の電池は必要に応じて外装材で被覆される。外装材としては、熱収縮チューブ、粘着テープ、金属フィルム、紙、布、塗料、プラスチックケース等がある。また、外装の少なくとも一部に熱で変色する部分を設け、使用中の熱履歴がわかるようにしても良い。

【0067】本発明の電池は必要に応じて複数本を直列及び/または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには正温度係数抵抗体、温度ヒューズ、ヒューズ及び/または電流遮断素子等の安全素子の他、安全回路(各電池及び/または組電池全体の電圧、温度、電流等をモニターし、必要なら電流を遮断する機能を有す回路)を設けても良い。また電池パックには、組電池全体の正極及び負極端子以外に、各電池の正極及び負極端子、組電池全体及び各電池の温度検出端子、組電池全体の電流検出端子等を外部端子として設けることもできる。また電池パックには、電圧変換回路(DC-DCコンバータ等)を内蔵しても良い。また各電池の接続は、リード板を溶接することで固定しても良いし、ソケット等で容易に着脱できるように固定しても良い。さらに、電池パックに電池残存容量、充電の有無、使用回数等の表示機能を設けても良い。

【0068】本発明の電池は様々な機器に使用される。

特に、ビデオムービー、モニター内蔵携帯型ビデオデッキ、モニター内蔵ムービーカメラ、デジタルカメラ、コンパクトカメラ、一眼レフカメラ、レンズ付きフィルム、ノート型パソコン、ノート型ワープロ、電子手帳、携帯電話、コードレス電話、ヒゲソリ、電動工具、電動ミキサー、自動車等に使用されることが好ましい。

【0069】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0070】実施例-1

テスト用電池には、特開平7-312219号公開公報の実施例3のNo.6の電池を用いた。この電池は次のようにして作成したものである。合剤の調製は次のようにした。負極材料として、 SnSiO_3 (SnO 、 SiO_2 を混合し、 1000°C 12時間焼成して合成 ジェットミルにて粉碎)を80重量%、導電剤として鱗片状黒鉛とアセチレンブラックとを9:5の比率で混合し、合計の導電剤量が15重量%、更に結着剤としてスチレン-ブタジエンゴムの水分散物を4重量%およびカルボキシメチルセルロース1重量%を加え、水を媒体として混練してスラリーを作製した。該スラリーを厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔の両面に、エクストルージョン法により塗布し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成型し、所定の幅、長さにて切断して帯状の負極シートを作製した。正極材料は、正極活物質として LiCoO_2 (市販品を使用)を87重量%、鱗片状黒鉛6重量%、アセチレンブラック3重量%、さらに結着剤としてポリテトラフルオロエチレン水分散物3重量%とポリアクリル酸ナトリウム1重量%を加え、水を媒体として混練して得られたスラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に上記と同じ方法で塗布、乾燥、プレス、切断し帯状正極シートを作製した。上記負極シートおよび正極シートのそれぞれ端部にそれぞれニッケル、アルミニウムのリード板をスポット溶接した後、露点 -40°C 以下の乾燥空気中で 210°C 2時間脱水乾燥した。さらに、脱水乾燥済み正極シート(含水量15ppm)、微多孔性ポリプロピレンフィルムセパレーター(セルガード2400)、脱水乾燥済み負極シート(含水量20ppm)およびセパレーターの順で積層し、これを巻き込み機で渦巻き状に巻回した。

【0071】この巻回体を負極端子を兼ねる、ニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型電池缶に収納した。さらに、電解質として 1mol/l LiPF_6 (エチレンカーボネート、ジエチルカーボネートの2:8容量混合液、フッ化水素含有量8ppm)を電池缶に注入した。アスファルトを主体とするシール剤をポリプロピレン製のガスケット(アニール未処理)の電池缶側に塗布した後、正極端子を有する電池蓋をこのガスケットを介してかきめて円筒型電池(A-1)を作製した。なお、

正極端子は正極シートと、電池缶は負極シートとあらかじめリード端子により接続した。電池(A-2)は、予め 105°C で1時間アニールしたポリプロピレン製のガスケットを用いる以外は電池(A-1)と全く同様にして作成した。電池はそれぞれ10本ずつ作成した。上記の電極の電池缶挿入、電解液注入及び電池缶封口を、露点マイナス 50°C 以下の条件で行って電池を製造した。

【0072】これらの電池を $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で250サイクルの充放電試験($4.1\text{V}\sim 2.7\text{V}$)を行った。300回目の放電容量は、それぞれの電池の平均値が 310mAh/g 、 315mAh/g であった。これらの電池各々3本を分解して遊離フッ化水素量を定量したところ、電池A-1、A-2共に $50\sim 60\text{ppm}$ であった。

【0073】上記の電池の残りを更に充電し、 3.2V まで放電した後、約 25°C 60%湿度の部屋に3年間保存した。これらの電池各々5本を分解し、遊離フッ化水素量を定量したところ、電池(A-2)は $150\sim 260\text{ppm}$ 、電池(A-1)は $330\sim 780\text{ppm}$ であった。電池(A-1)の残りは充放電試験したところ、充放電できなかったのに対して、電池(A-2)は充放電可能であった。以上から、アニールしたガスケットを用いた本発明の電池(A-2)の効果は明らかである。また、シール剤をガスケットの内側にも塗布したものをを用いた電池(A-3)の遊離フッ化水素量は $100\sim 150\text{ppm}$ と電池(A-2)よりも小さく、さらにシール剤塗布乾燥後再度シール剤を重ね塗りしたガスケットを用いた電池(A-4)は、遊離フッ化水素量の定量値が $90\sim 110\text{ppm}$ と低くかつ測定値の幅が最も小さかった。

【0074】実施例-2

電解液から検出されるフッ化水素量と電池性能の関係について説明する。

[正極合剤ペーストの作成]

正極活物質; LiCoO_2 (炭酸リチウムと四酸化三コバルトと3:2のモル比で混合したものをアルミナるつばにいれ、空气中、毎分 2°C で 750°C に昇温し4時間仮焼した後、さらに毎分 2°C の速度で 900°C に昇温しその温度で8時間焼成し解砕したもの。中心粒子サイズ $5\mu\text{m}$ の粉末50gを 100ml の水に分散した時の分散液の電導度は 0.6mS/m 、pHは1.0、1、窒素吸着法による比表面積は $0.42\text{m}^2/\text{g}$)を200gとアセチレンブラック10gとを、ホモジナイザーで混合し、続いて結着剤として2-エチルヘキシルアクリレートとアクリル酸とアクリロニトリルの共重合体の水分散物(固形分濃度50重量%)を8g、濃度2重量%のカルボキシメチルセルロース水溶液を60gを加え混練混合し、さらに水を50gを加え、ホモジナイザーで攪拌混合し、正極合剤ペーストを作成した。

【0075】[負極合剤ペーストの作成]

負極活物質; $\text{SnSi}_{0.5}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.2}\text{Cs}_{0.05}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.13}$ (一酸化錫 11.0 g、ピロリン酸錫 4.2 g、三酸化二硼素 1.1 g、炭酸セシウム 0.83 g、二酸化珪素 3.1 g を乾式混合し、アルミナ製るつぼに入れ、アルゴン雰囲気下 $15^\circ\text{C}/\text{分}$ で 1000°C まで昇温し、 1100°C で 12 時間焼成した後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で室温にまで降温し焼成炉より取り出したものを集め、ジェットミルで粉碎したもの、平均粒径 $4.5\mu\text{m}$ 、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた X 線回折法において 2θ 値で 28° 付近に頂点を有するブロードなピークを有する物であり、 2θ 値で 40° 以上 70° 以下には結晶性の回折線は見られなかった。) を 200 g、導電剤 (人造黒鉛) 30 g とホモジナイザーで混合し、さらに結着剤として濃度 2 重量% のカルボキシメチルセルロース水溶液 50 g、ポリフッ化ビニリデン 10 g とを加え混合したものと水を 30 g 加えさらに混練混合し、負極合剤ペーストを作成した。

【0076】 [負極保護層ペーストの作成] アルミナ 85 g、人造黒鉛 9 g を濃度 2 重量% のカルボキシメチルセルロース水溶液 300 g に加え、混練混合し作成した。

【0077】 [正極および負極電極シートの作成] 上記で作成した正極合剤ペーストをブレードコーターで厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔集電体の両面に、片側当たりの正極活物質換算の塗布量 $280\text{g}/\text{m}^2$ で塗布し、乾燥した後、ローラープレス機で圧縮後のシートの厚みが $280\mu\text{m}$ になるように圧縮成型した。その後、所定の大きさに裁断し、帯状の正極シートを作成した。さらにドライボックス (露点; -50°C 以下の乾燥空気) 中で遠赤外線ヒーターにて加熱し、電極温度約 250°C で充分脱水乾燥し、正極シート (含水量 13 ppm) を作成した。同様に、 $18\mu\text{m}$ の銅箔集電体の両面に、負極合剤ペーストと負極保護層ペーストを塗布した。この時、負極合剤ペーストが集電体側に、負極保護層ペーストが最上層になるように塗布した。片側当たりの負極材料換算の塗布量は $90\text{g}/\text{m}^2$ 、保護層の塗布量が $15\text{g}/\text{m}^2$ で、ローラープレス機での圧縮後のシートの厚みが $90\mu\text{m}$ である負極シート (含水量 20 ppm) を作成した。この負極シートの両面に 6 mm 幅の短冊状の銅箔金属 (純度 99.8%) を 10 mm のピッチで貼り付け、銅箔面積量が $10\text{g}/\text{m}^2$ となるようにした。合剤上の銅箔の被覆率は 60% であった。

【0078】 [電解液調製] アルゴン雰囲気下、200 cc の細口のポリプロピレン容器に 65.3 g の炭酸ジエチルをいれ、これに液温が 30°C を越えないように注意しながら、22.2 g の炭酸エチレンを少量ずつ溶解した。次に、0.4 g の LiBF_4 、12.1 g の LiPF_6 を液温が 30°C を越えないように注意しながら、それぞれ順番に、上記ポリプロピレン容器に少量ずつ溶解した。得られた電解液は比重 1.135 で無色透明の

液体であった。調整にあたり水分を極力除き、水分量が 5 ppm (京都電子製 商品名 MKC-210 型カールフィシャー水分測定装置で測定)、遊離酸分は 8 ppm (ブロムチモールブルーを指示薬とし、0.1 規定 NaOH 水溶液を用いて中和滴定して測定) の基準電解液を得た。この基準電解液に湿度を有する窒素ガスを吹き込み水分量の異なる各種の電解液 a~h を作った。

【0079】 [シリンダー電池の作成] 図 1 に示したようなシリンダー電池を作製した。正極シート (3)、微孔性ポリエチレンフィルム製セパレーター (宇部興産製、EF4500) (4)、負極シート (2) およびセパレーター (4) の順に積層し、これを渦巻き状に巻回した。この巻回体を負極端子を兼ねるニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型電池缶 (1) に収納した後、電池缶内に上記電解液を注入した。アスファルトを主体とするシール剤をポリプロピレン製のガスケット (7) に塗布した後、正極端子を有する電池蓋 (13) をこのガスケット (7) を介してかして円筒型電池を作製した。なお、正極端子は正極シートと、電池缶は負極シートとあらかじめリード端子により接続した。図中 (5) は下部絶縁板、(6) は上部絶縁板、(8) は正極リード、(9) は防爆弁体、(10) は電流遮断スイッチ (10a 第 1 導通体、10b 第 2 導通体、10c 絶縁リング)、(11) は PTC リング、(13) は電池蓋 (正極端子を兼ねる)、(15) は溶接プレート、(16) は絶縁カバーを、それぞれ示す。

【0080】 上記の電池を、室温で 12 時間放置後、0.1 A の一定電流のもとで 1 時間予備充電を行い、次いで 50°C のもとで 10 日間エージングを実施した。次に活性化のために、 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ で 4.2 V まで室温下で充電した。更に充電状態で電池を 55°C に保持 3 日間エージングを施した。この電池を充電終止電圧 4.2 V (開回路電圧)、放電終止電圧 2.8 V、 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で充放電させ、初期放電容量を測定した。更にサイクルを繰り返し 100 サイクル終了後に放電容量を測定し、初期放電容量に対する維持率を求めた。また、測定後電池を分解し、遊離フッ化水素量を定量した。その結果を下表に示した。

表-1 実験結果

電解液	電池放電容量維持率	遊離フッ化水素量
a	95%	24 ppm
b	95	48
c	95	90
d	94	140
e	92	190
f	90	280
g	85	360
h	79	500

以上の結果から、電池内で電解液から検出される遊離フッ化水素量が 300 ppm を越える電池は放電容量維持

率が著しく低く、好ましくは200ppm以下に、特に好ましくは150ppm以下に制御することが必要であることがわかる。

【0081】

【発明の効果】本発明の非水電解質二次電池は高容量で、保存性に優れ、寿命が長いという利点を有する。

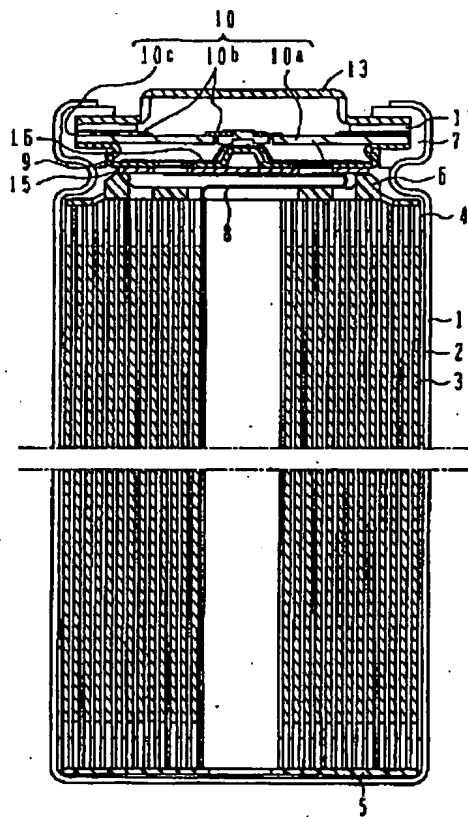
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は実施例に使用したシリンダー型電池の断面図を示す。

【符号の説明】

- | | |
|-----------------|------------------|
| 1 電池缶（負極端子を兼ねる） | 3 正極シート |
| 2 負極シート | 4 セパレーター |
| | 5 下部絶縁板 |
| | 6 上部絶縁板 |
| | 7 ガasket |
| | 8 正極リード |
| | 9 防爆弁体 |
| | 10 電流遮断スイッチ |
| | 11 PTCリング |
| | 13 電池蓋（正極端子を兼ねる） |
| | 15 溶接プレート |
| | 16 絶縁カバー |

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 山田 卓二
宮城県黒川郡大和町松坂平一丁目6番地
富士フイルムセルテック株式会社内

(72)発明者 石塚 弘
宮城県黒川郡大和町松坂平一丁目6番地
富士フイルムセルテック株式会社内